



**EP 03 / 11053**

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 50 712.0

**Anmeldetag:** 31. Oktober 2002

**Anmelder/Inhaber:** Degussa AG, Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:** Pulverförmige Stoffe

**IPC:** C 01 G, C 01 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Mai 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Wegner

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

**BEST AVAILABLE COPY**

### Pulverförmige Stoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft pulverförmige Stoffe, deren Mischungen, sowie die Verwendung von oberflächen- und strukturmodifiziertem pyrogen hergestellten Metalloid- beziehungsweise Metalloxiden als Fließregulierungsmittel.

Pulverförmige Stoffe oder deren Mischungen neigen bei längerer Lagerung zum Verbacken.

Es ist bekannt, pulverförmigen Stoffen Fließhilfsmittel oder Antibackmittel zuzusetzen.

Bekannte Fließhilfsmittel sind pyrogene oder gefällte, hydrophobe oder hydrophile Kieselsäuren, Silikate oder Metalloxide. Pyrogene Kieselsäuren weisen gegenüber den durch Fällung hergestellten Produkten eine höhere Reinheit auf. Besonders wirkungsvolle Fließregulierungsmittel (Synonym mit Fließhilfsmittel oder Antibackmittel) sind hydrophobe pyrogene Kieselsäuren, die durch Nachbehandlung von pyrogenen Kieselsäuren mit z.B. Alkylsilanen oder Silikonölen hergestellt werden. Bekannte Beispiele sind AEROSIL® R 972, AEROSIL® R 974, AEROSIL® R 812 und AEROSIL® R 202 (Hersteller Degussa AG).

Diese bekannten Fließhilfsmittel und Antibackmittel haben den Nachteil, daß sie die Fließfähigkeit nicht immer ausreichend verbessern. Außerdem sind sie schwer einarbeitbar, da sie zur Ausbildung von Agglomeraten neigen.

Möchte man beispielsweise pyrogene Kieselsäuren als Fließregulierungsmittel einsetzen, muß man dafür Sorge tragen, daß die Agglomerate soweit mechanisch zerkleinert werden, bis die Kieselsäure ihre volle Wirksamkeit entfalten kann. Dies kann beispielsweise durch folgenden Maßnahmen erreicht werden:

- Sieben der Kieselsäure oder des Metalloxids vor dem Mischen mit einem oder mehreren pulverförmigen Stoffen,
- Herstellen einer Vormischung aus einem oder mehreren pulverförmigen Stoffen und Kieselsäure beziehungsweise Metalloxid, die dann gesiebt wird,
- lange Mischzeiten und/oder
- Verwendung von Mischaggregaten, die eine ausreichend hohe Scherenergie ausüben, um die Agglomerate der Kieselsäure beziehungsweise des Metalloxids ausreichend zu zerkleinern.

Diese bekannten Mischungen pulverförmigen Stoffe mit pyrogenen Kieselsäuren beziehungsweise Metalloxiden als Fließregulierungsmitteln sind somit relativ zeit- und energieintensiv herzustellen. Außerdem müssen geeignete Aggregate, wie z.B. Siebmaschinen oder Mischer, vorhanden sein.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung sind pulverförmige Stoffe sowie deren Mischungen, die die oben genannten Nachteile nicht aufweisen, sowie die Bereitsstellung von pyrogenen Kieselsäuren und Metalloxiden als Fließregulierungs- und Antibackmittel.

Gegenstand der Erfindung sind pulverförmige Stoffe, sowie deren Mischungen, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere pyrogen hergestellte oberflächenmodifizierte und strukturmodifizierte Metalloid-beziehungsweise Metalloxide enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von pulverförmigen Stoffen sowie deren Mischungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man den pulverförmigen Stoffen, beziehungsweise deren

Mischungen, ein oder mehrere pyrogen hergestellte oberflächenmodifizierte und strukturmodifizierte Metalloid-beziehungsweise Metalloxide zusetzt.

5 Ein weitere Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von pyrogen hergestelltem oberflächenmodifiziertem und strukturmodifiziertem Metalloid- beziehungsweise Metalloxid zur Verbesserung der Fließfähigkeit von pulverförmigen Stoffen sowie deren Mischungen.

10 Die pulverförmigen Stoffe können einheitlich aus einem Stoff bestehen oder eine Mischung aus verschiedenen Stoffen aufweisen.

15 Es wurde überraschend gefunden, daß oberflächen- und strukturmodifizierte pyrogen hergestellte Metalloid-beziehungsweise Metalloxide wirkungsvolle Fließregulierungs- und Antibackmittel darstellen. Sie lassen sich leichter verarbeiten und erzeugen ein besseres Fließverhalten als herkömmliche pyrogene Kieselsäuren und Metalloxide.

20 Erfindungsgemäß können die folgenden pyrogen hergestellten oberflächenmodifizierten und strukturmodifizierten Metalloid- beziehungsweise Metalloxide eingesetzt werden:

25 (1) Silanisierte strukturmodifizierte Kieselsäuren, welche gekennzeichnet sind durch auf der Oberfläche fixierte Gruppen, wobei die Gruppen Alkylsilyl ( $\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$ , mit  $n = 2-18$ ), bevorzugt Octylsilyl und/oder Hexadecylsilyl sind, mit den folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

BET-Oberfläche  $\text{m}^2/\text{g}$ : 25-400

Mittlere Größe der Primärteilchen nm: 5-50

pH-Wert: 3-10

30 Kohlenstoffgehalt %: 0,1-25

DBP-Zahl %: Die DBP-Zahl ist um mindestens 10 % kleiner als die DBP-Zahl der entsprechenden silanisierten, nicht

strukturmodifizierten Kieselsäure. Bei sehr starker Strukturmodifizierung kann die Struktur so abgebaut werden, daß die DBP-Zahl nicht mehr bestimmt werden kann.

- 5 Pyrogene Kieselsäuren sind bekannt aus Winnacker-Küchler  
Chemische Technologie, Band 3 (1983)  
4. Auflage, Seite 77 und  
Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage  
(1982), Band 21, Seite 462.

- 10 Insbesondere werden pyrogene Kieselsäuren durch  
Flammenhydrolyse von verdampfbaren Siliciumverbindungen,  
wie zum Beispiel  $\text{SiCl}_4$  oder organischen  
Siliciumverbindungen, wie Trichlormethylsilan, hergestellt.

- 15 Als pyrogen hergestellte Kieselsäure, die als  
Ausgangskieselsäure eingesetzt wird, kann eine auf  
hochtemperaturhydrolytischem Wege aus  $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$  und  $\text{O}_2$   
hergestellte Kieselsäure verwendet werden.

Insbesondere können temperaturhydrolytisch hergestellte  
Kieselsäuren eingesetzt werden, die die folgenden  
physikalisch-chemischen Kenndaten aufweisen:

Tabelle 1

Verhalten gegenüber Wasser	AEROSIL® 90	AEROSIL® 130	AEROSIL® 150	AEROSIL® 200	AEROSIL® 300	AEROSIL® 380	AEROSIL® OX 50	AEROSIL® TT 600
	hydrophil							
Aussehen	lockeres weißes Pulver							
Oberfläche nach BET 1) m²/g	90 ± 15	130 ± 25	150 ± 15	200 ± 25	300 ± 30	380 ± 30	50 ± 15	200 ± 50
Mittlere Größe der nm	20	16	14	12	7	7	40	40
Primärteilchen								
Stampfdichte 2) normale Ware g/l	ca. 80	ca. 50 ca. 120	ca. 50 ca. 120	ca. 50 ca. 120	ca. 50 ca. 120	ca. 50 ca. 120	ca. 130	ca. 60
verdichtete Ware g/l (Zusatz "v")								
Trocknungsverlust 3) (2 Stunden bei 1000 °C) % bei Verlassen des Lieferwerkes	< 1,0	< 1,5	< 0,5 9)	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 2,5
Glühverlust 4) 7) % (2 Stunden bei 1000 °C)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	< 2,5	< 1	< 2,5
pH-Wert 5) (in 4 %iger wäßriger Dispersion)	3,6-4,5	3,6-4,3	3,6-4,3	3,6-4,3	3,6-4,3	3,6-4,3	3,8-4,8	3,6-4,5
SiO <sub>2</sub> 8)	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,08	< 0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8)	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,01	< 0,003
TiO <sub>2</sub> 8)	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
HCl 8) 9)	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
Siebrückstand 6) (Nach Mocker, 45 µm)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,2	< 0,05

- 1) in Anlehnung an DIN 66131
- 2) in Anlehnung an DIN ISO 787/XI, JIS K 5101/18 (nicht gesiebt) 7) bezogen auf die 2 Stunden bei 105 °C getrocknete Substanz
- 3) in Anlehnung an DIN ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21 8) bezogen auf die 2 Stunden bei 1000 °C gegläute Substanz
- 4) in Anlehnung an DIN 55 921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23
- 5) in Anlehnung an DIN ISO 787/IX, ASTM D 1208, JIS K 5101/24
- 6) in Anlehnung an DIN ISO 787/XVIII, JIS K 5101/20
- 9) HCl-Gehalt ist Bestandteil des Glühverlustes

Derartige pyrogen hergestellte Kieselsäuren sind bekannt. Sie werden unter anderem beschrieben in:

Winnacker-Küchler, Chemische Technologie, Band 3 (1983), 4. Auflage, Seite 77 und

- 5 Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1982), Band 21, Seite 462.

Die pyrogen hergestellten Kieselsäuren werden mit einer Verbindung aus der Gruppe  $(RO)_3SiC_nH_{2n+1}$ , wobei  $n = 2$  bis 18 und  $R = \text{Alkyl-}$ , wie zum Beispiel Methyl-, Ethyl- oder ähnliches bedeuten, behandelt.

Insbesondere können die folgenden Verbindungen eingesetzt werden:

Silan I  $(CH_3O)_3SiC_{16}H_{33}$  (Hexadecyltrimethoxysilan)

Silan II  $(CH_3O)_3SiC_8H_{17}$  (Octyltrimethoxysilan)

- 15 Die erfindungsgemäß verwendbaren Kieselsäuren können hergestellt werden, indem man die pyrogen hergestellten Kieselsäuren in einem Mischer vorlegt, unter intensivem Mischen die Kieselsäuren gegebenenfalls zunächst mit Wasser und anschließend mit der Verbindung (Organosilan) aus der Gruppe  $(RO)_3SiC_nH_{2n+1}$  besprüht, 15 bis 30 Minuten nachmischt und anschließend bei einer Temperatur von 100 bis 160 °C über einen Zeitraum von 1 bis 3 Stunden tempert, anschließend strukturmodifiziert und/oder gegebenenfalls nachvermahlt. Gegebenenfalls kann eine weitere Temperung  
20 nach der Strukturmodifizierung und/oder Nachvermahlung erfolgen.  
25

Die Strukturmodifizierung kann zum Beispiel mit einer Kugelmühle oder einer kontinuierlichen arbeitenden Kugelmühle erfolgen. Die Nachvermahlung kann zum Beispiel  
30 mittels einer Luftstrahlmühle oder Stiftmühle erfolgen. Die Temperung kann batchweise zum Beispiel in einem



Trockenschrank oder kontinuierlich zum Beispiel in einem Fließ- oder Wirbelbett erfolgen. Die Temperung kann unter Schutzgas, zum Beispiel Stickstoff erfolgen.

5 Das eingesetzte Wasser kann mit einer Säure, zum Beispiel Salzsäure, bis zu einem pH-Wert von 7 bis 1 angesäuert sein.

Das eingesetzte Organosilan kann in einem Lösungsmittel, wie zum Beispiel Ethanol, gelöst sein.

10 Die Temperung kann in einer Schutzgasatmosphäre, wie zum Beispiel unter Stickstoff, durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen, mit Silan I silanisierten, pyrogen hergestellten Kieselsäuren weisen vor der Strukturmodifizierung die in Tabelle 2 aufgeführten physikalisch-chemischen Kenndaten auf:

## Tabelle 2

[illegible]

Beispiele

Die eingesetzten, pyrogen hergestellten Kieselsäuren weisen die physikalisch-chemischen Kenndaten, die in der Tabelle 1 aufgeführt sind, auf.

- 5 Als Organosilane wird die folgende Verbindung der allgemeinen Formel  $(\text{RO})_3\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$  eingesetzt:

(Silan I)  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_{16}\text{H}_{33}$

- 10 Die Kieselsäure wird in einem Mischer vorgelegt und unter intensivem Mischen zunächst mit Wasser und anschließend mit Organosilan besprüht.

- 15 Nachdem das Besprühen beendet ist, wird noch 15 bis 30 Minuten nachgemischt und anschließend 1 bis 3 Stunden bei 100 bis 160 °C getempert. Die Temperung kann auch unter Schutzgas, zum Beispiel Stickstoff, erfolgen.

Die einzelnen Reaktionsbedingungen können der Tabelle 3 entnommen werden.

- 20 Die physikalisch-chemischen Kenndaten der erhaltenen silanisierten Kieselsäuren sind in der Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 3

Beispiel	AEROSIL®	Silan	Silamenge (g/100 g AEROSIL)	Wassermenge (/100 g AEROSIL)	Ethanolmenge (g/100 g AEROSIL)	Temperaturzeit (h)	Temperatur (°C)
1	A 300	Silan I	1	0	9	2	120
2	A 200	Silan I	2,5	0	0	2	140
3	A 200	Silan I	20	5	0	2	140
4	A 200	Silan I	10	2,5	0	2	140
5	A 200	Silan I	5	1,25	0	2	140
6	A 200	Silan I	2,5	1,25	0	2	140

Tabelle 4

Beispiel	pH-Wert	Stampfdichte (g/l)	C-Gehalt (%)	Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	Trocknungs- verlust (%)	Glühverlust (%)
1	4,3	50	1,3	253	0,4	1,8
2	4,4	49	1,7	176	0,3	2,5
3	4,6	68	10,1	116	0,6	12,7
4	4,5	72	5,7	144	0,6	7,1
5	4,7	52	2,6	167	0,6	3,4
6	4,5	51	1,9	171	0,7	2,5

Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Kieselsäuren:

Die Kieselsäuren, die wie in EP 0 672 731 beschrieben hergestellt werden können, werden anschließend durch mechanische Einwirkung strukturmodifiziert und eventuell in einer Mühle nachvermahlen. Eventuell kann nach der Strukturmodifizierung und/oder Nachvermahlung eine Temperung erfolgen.

Die Strukturmodifizierung kann zum Beispiel mit einer Kugelmühle oder einer kontinuierlichen arbeitenden Kugelmühle erfolgen. Die Nachvermahlung kann zum Beispiel mittels einer Luftstrahlmühle oder Stiftmühle erfolgen. Die Temperung kann batchweise zum Beispiel in einem Trockenschrank oder kontinuierlich zum Beispiel in einem Fließ- oder Wirbelbett erfolgen. Die Temperung kann unter Schutzgas, zum Beispiel Stickstoff, erfolgen.

Tabelle 5 Übersicht über die Herstellung der Vergleichskieselsäuren und der erfindungsgemäßen Kieselsäuren (Beispiele)

Bezeichnung	Oberflächlich fixierte Gruppe	Stukturmodifizierung	Nachvermahlung nach Strukturmodifizierung	Temperung nach Nachvermahlung
Vergleichskieselsäure 1	Hexadecylsilyl	Nein	-	-
Vergleichskieselsäure 2	Octylsilyl	Nein	-	-
Kieselsäuren 1	Hexadecylsilyl	Ja	Nein	Nein
Kieselsäuren 2	Octylsilyl	Ja	Ja	Nein
Kieselsäuren 3	Hexadecylsilyl	Ja	Ja	Ja
Kieselsäuren 4	Octylsilyl	Ja	Nein	Ja
Kieselsäuren 5	Octylsilyl	Ja	Ja	Nein
Kieselsäuren 6	Hexadecylsilyl	Ja	Ja	Nein
Kieselsäuren 7	Hexadecylsilyl	Ja	Ja	Nein
Kieselsäuren 8	Hexadecylsilyl	Ja	Nein	Nein
Kieselsäuren 9	Octylsilyl	Ja	Ja	Nein
Kieselsäuren 10	Octylsilyl	Ja	Nein	Nein
Kieselsäuren 11	Octylsilyl	Ja	Ja	Nein
Kieselsäuren 12	Octylsilyl	Ja	Nein	Nein

Tabelle 6: Physikalisch-chemische Daten der erfindungsgemäßen Kieselensäuren (Beispiele) und der Vergleichskieselensäuren

Bezeichnung	Stampf- dichte [g/l]	Trocknungs- verlust [%]	Glüh- verlust [%]	pH-Wert	C-Gehalt [%]	DBP- Adsorption [%]	Spezifische Oberfläche nach BET [m <sup>2</sup> /g]
Vergleichskieselensäure 1	57	0,5	1,8	4,6	1,2	302	195
Vergleichskieselensäure 2	51	0,6	6,8	5,3	5,4	263	175
Kieselensäuren 1	137	0,7	1,9	4,9	1,3	217	193
Kieselensäuren 2	112	0,7	7,0	5,8	5,5	145	175
Kieselensäuren 3	118	0,7	2,3	5,1	1,3	228	176
Kieselensäuren 4	163	0,9	6,7	5,3	5,4	134	176
Kieselensäuren 5	114	0,5	7,1	6,0	5,4	142	175
Kieselensäuren 6	113	1,3	2,2	5,1	1,4	221	193
Kieselensäuren 7	123	0,7	2,6	6,0	1,4	208	197
Kieselensäuren 9	146	1,1	2,3	5,8	1,4	182	195
Kieselensäuren 9	240	0,8	6,7	4,8	5,3	87	169
Kieselensäuren 10	322	0,3	6,9	6,0	5,3	Nicht bestimmbar	172
Kieselensäuren 11	204	0,7	6,4	5,7	5,4	101	173
Kieselensäuren 12	276	0,3	6,6	6,6	5,3	Nicht bestimmbar	168



- (2) Silanisierte strukturmodifizierte Kieselsäuren, welche gekennzeichnet sind durch auf der Oberfläche fixierte Gruppen, wobei die Gruppen Dimethylsilyl und/oder Monomethylsilyl bevorzugt Dimethylsilyl sind, mit den folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

BET-Oberfläche  $\text{m}^2/\text{g}$ : 25 - 400  
Mittlere Größe der Primärteilchen nm: 5 - 50  
pH-Wert: 3-10  
Kohlenstoffgehalt %: 0,1-10  
DBP-Zahl %: < 200

Die erfindungsgemäß verwendbare Kieselsäure kann eine Stampfdichte von 100 bis 280, bevorzugt 100 bis 240 g/l betragen.

- Pyrogene Kieselsäuren sind bekannt aus Winnacker-Küchler Chemische Technologie, Band 3 (1983) 4. Auflage, Seite 77 und Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1982), Band 21, Seite 462.

- Insbesondere werden pyrogene Kieselsäuren durch Flammenhydrolyse von verdampfbaaren Siliciumverbindungen, wie zum Beispiel  $\text{SiCl}_4$  oder organischen Siliciumverbindungen, wie Trichlormethylsilan, hergestellt.

- Die erfindungsgemäß verwendbaren Kieselsäuren können hergestellt werden, indem man pyrogen hergestellte Kieselsäure auf bekanntem Wege mit Dimethyldichlorsilan und/oder Monomethyltrichlorsilan behandelt, wobei die Gruppen Dimethylsilyl und/oder Monomethylsilyl auf der Oberfläche der pyrogenen Kieselsäure fixiert werden, anschliessend strukturmodifiziert und gegebenenfalls nachvermahlt.

Gegebenenfalls kann nach der Strukturmodifizierung und/oder Nachvermahlung eine Temperung erfolgen.

Die erfindungsgemäß verwendbare Kieselsäuren können beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

5 Die Kieselsäuren, die wie in DE 1 163 784 beschrieben hergestellt werden können, werden anschließend durch mechanische Einwirkung strukturmodifiziert und eventuell in einer Mühle nachvermahlen. Eventuell kann nach der Strukturmodifizierung und/oder Nachvermahlung eine Temperung erfolgen.

10 Die Strukturmodifizierung kann zum Beispiel mit einer Kugelmühle oder einer kontinuierlich arbeitenden Kugelmühle erfolgen. Die Nachvermahlung kann zum Beispiel mittels einer Luftstrahlmühle oder Stiftmühle erfolgen. Die Temperung kann batchweise zum Beispiel in einem Trockenschrank oder kontinuierlich zum Beispiel in einem  
15 Fließ- oder Wirbelbett erfolgen. Die Temperung kann unter Schutzgas, zum Beispiel Stickstoff erfolgen.

BeispieleHerstellung und physikalisch-chemische Eigenschaften der Kieselensäuren

- 5 Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Kieselensäuren: Die Kieselensäuren, die wie in DE 1 163 784 beschrieben hergestellt werden, werden anschließend durch mechanische Einwirkung strukturmodifiziert und eventuell in einer Mühle nachvermahlen. Eventuell kann nach der
- 10 Strukturmodifizierung und/oder Nachvermahlung eine Temperung erfolgen.

Die einzelnen Parameter zur Herstellung zu der einzelnen Kieselensäuren werden in der Tabelle 7 und die physikalisch-chemischen Parameter in der Tabelle 8 aufgeführt.

- 15 Die Strukturmodifizierung kann zum Beispiel mit einer Kugelmühle oder einer kontinuierlich arbeitenden Kugelmühle erfolgen. Die Nachvermahlung kann zum Beispiel mittels einer Luftstrahlmühle oder Stiftmühle erfolgen. Die Temperung kann batchweise zum Beispiel in einem
- 20 Trockenschrank oder kontinuierlich zum Beispiel in einem Fließ- oder Wirbelbett erfolgen. Die Temperung kann unter Schutzgas, zum Beispiel Stickstoff erfolgen.

Tabelle 7: Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Kieselsäuren

Bezeichnung	oberflächlich fixierte Gruppe	Strukturmodifizierung	Nachvermahlung nach Strukturmodifizierung	Temperatur nach Nachvermahlung
Kieselsäure 1	Dimethylsilyl	Ja	Nein	Nein
Kieselsäure 2	Dimethylsilyl	Ja	Nein	Nein
Kieselsäure 3	Dimethylsilyl	Ja	Nein	Nein
Kieselsäure 4	Dimethylsilyl	Ja	Nein	Nein
Kieselsäure 5	Dimethylsilyl	Ja	Ja	Nein
Kieselsäure 6	Dimethylsilyl	Ja	Nein	Nein
Kieselsäure 7	Dimethylsilyl	Ja	Ja	Nein
Kieselsäure 8	Dimethylsilyl	Ja	Ja	Ja
Kieselsäure 9	Dimethylsilyl	Ja	Ja	Ja
Kieselsäure 10	Dimethylsilyl	Ja	Ja	Nein
Kieselsäure 11	Dimethylsilyl	Ja	Ja	Nein

Tabelle 8: Physikalisch-chemische Daten der erfindungsgemäß verwendbaren Kieselsäuren

Bezeichnung	Stamfdichte [g/l]	Trocknungsverlust [%]	Glühverlust [%]	pH-Wert	C-Gehalt [%]	DEP-Adsorption [%]	Spezifische Oberfläche nach BET [m <sup>2</sup> /g]
Kieselsäure 1	236	0,1	0,6	4,0	0,8	127	115
Kieselsäure 2	204	0,1	0,6	3,9	0,8	137	116
Kieselsäure 3	223	0,3	0,7	4,2	1,0	160	169
Kieselsäure 4	186	0,3	0,7	4,2	1,1	152	171
Kieselsäure 5	109	0,2	0,7	4,4	1,1	159	167
Kieselsäure 6	193	1,2	0,7	5,2	1,7	157	258
Kieselsäure 7	125	0,2	0,7	4,1	0,8	130	110
Kieselsäure 8	108	0,7	1,3	5,0	1,7	156	257
Kieselsäure 9	123	0,3	0,5	4,3	1,1	157	165
Kieselsäure 10	102	0,7	1,2	6,2	1,7	164	256
Kieselsäure 11	160	0,2	0,7	4,0	0,8	132	115

Die Kieselsäuren, die wie in EP 0 672 731 beziehungsweise DE 1 163 784 beschrieben hergestellt werden können, werden anschließend durch mechanische Einwirkung strukturmodifiziert und eventuell in einer Mühle nachvermahlen. Eventuell kann nach der Strukturmodifizierung und/oder Nachvermahlung eine Temperung erfolgen. Die Strukturmodifizierung kann zum Beispiel mit einer Kugelmühle oder einer kontinuierlich arbeitenden Kugelmühle erfolgen. Die Nachvermahlung kann zum Beispiel mittels einer Luftstrahlmühle oder Stiftmühle erfolgen. Die Temperung kann batchweise zum Beispiel in einem Trockenschrank oder kontinuierlich zum Beispiel in einem Fließ- oder Wirbelbett erfolgen. Die Temperung kann unter Schutzgas, zum Beispiel Stickstoff erfolgen.

(3) Niedrigstrukturierte pyrogene Metalloid- und Metalloxide auf Basis von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , wie sie durch EP 0 637 616 beschrieben werden.

(4) Oberflächen- und strukturmodifizierte Produkte, die bekannt sind aus EP 0 808 880 A2, bereits kommerziell erhältlich sind, wie zum Beispiel AEROSIL® R 8200, AEROSIL® R 7200 (beide Degussa), AEROSIL® R 972 W (Nippon Aerosil Corporation), WACKER HDK H 2000.

Oberflächen- und strukturmodifizierte pyrogene Metalloid-beziehungsweise Metalloxide werden erfindungsgemäß als Fließhilfsmittel und Antibackmittel verwendet. Ihre Funktionsweise wird im folgenden beschrieben:

Stoffe mit niedrigem Schmelzpunkt, zum Beispiel Fette oder Wachse, erhalten bei steigenden Temperaturen eine weiche Oberfläche. Das hat zur Folge, daß die einzelnen Partikel untereinander verkleben. Durch Zusatz von oberflächen- und strukturmodifizierten pyrogene Kieselsäuren und Metalloxiden lassen sich die einzelnen Teilchen umhüllen

und voneinander trennen. Ein Verbacken der Teilchen wird so wirksam verhindert. In der Pharmazie (Galenik) spielt die Verhinderung von Sintervorgängen pharmazeutischer Wirkstoffen beispielsweise während des Tablettierens eine wichtige Rolle.

Festkörperbrücken zwischen Partikeln können durch Rekristallisation und Strukturveränderung entstehen. Ferner können bei Lagerung von Stoffgemischen, deren Komponenten chemisch untereinander zu reagieren vermögen, Reaktionen zwischen diesen Stoffen ablaufen, insbesondere unter Aufnahme von Umgebungsfeuchtigkeit. Durch diese Reaktionen entstehen Verbackungen, die die Rieselfähigkeit stark reduzieren. Die Ausrüstung eines solchen Stoffgemisches mit oberflächen- und strukturmodifizierte pyrogene Kieselsäuren und Metalloxide verhindert diese Verbackung durch Absaugen des Flüssigkeitsfilms beziehungsweise durch Umhüllung der Partikel und der damit verbundenen Funktion als Abstandhalter.

Besteht eine Substanz aus unterschiedlich großen Teilchen, kann es leicht zu Entmischungen kommen, indem sich beim Umfüllen oder Fördern die größeren Teilchen schneller bewegen als die kleineren. Zusätze von oberflächen- und strukturmodifizierten pyrogene Kieselsäuren und Metalloxiden bewirken eine Umhüllung der Partikel, wodurch ein Kugellagereffekt eintritt. Zusätzlich wird eine gewisse Vereinheitlichung der Teilchengröße bewirkt, so daß eine Entmischung nicht mehr zu befürchten ist. Für die Rieselfähigkeit von Stoffen spielt die Form der Partikel, in der dieser Stoff vorliegt, ebenfalls eine beachtliche Rolle. Eine ungleiche Oberfläche kann dazu führen, daß eine erhöhte Reibung auftritt und/oder die Teilchen sich ineinander verhaken.

Viele Stoffe bilden auf der Oberfläche ihrer Teilchen einen Feuchtigkeitsfilm aus. Bei der Lagerung haben die einzelnen Partikel einen engen Kontakt. Die Oberflächenanspannung der

Flüssigkeit hält diese Teilchen zusammen. Ist der Stoff wasserlöslich, so kann es bei schwankender Luftfeuchtigkeit zur Rekristallisation und Brückenbildung kommen. Zusätze von Kieselsäure bewirken, daß der Flüssigkeitsfilm abgesaugt wird, wobei die Partikel vollständig von der Kieselsäure umhüllt werden. Dadurch tritt eine räumliche Trennung auf. Handelt es sich um einen hygroskopischen Stoff, sind oberflächen- und strukturmodifizierte pyrogene Kieselsäuren und Metalloxide besonders wirkungsvoll.

- 10 Bei pulverförmigen Stoffen entstehen VAN-DER-WAALS-Kräfte durch Wechselwirkung von Dipolmomenten von Molekülen.

Bei nichtleitenden Pulvern beobachtet man häufig eine Überschußladung, die im Fall von gegenpoliger Ladung zu Anziehungskräften führt. Bei der Förderung von Pulvern durch Rohrleitungen oder bei Misch-, Sieb- und Mahlvorgängen tritt diese elektrostatische Aufladung stets ein. Oberflächen- und strukturmodifizierte pyrogene Kieselsäuren und Metalloxide können die elektrostatische Aufladung reduzieren.

- 20 Die oberflächen- und strukturmodifizierten pyrogene Kieselsäuren und Metalloxide können erfindungsgemäß als Fließregulierungs- und Antibackmittel in Konzentration zwischen 0,001 und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,01 und 10 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-% eingesetzt werden. Hergestellt werden die Feststoffgemische durch Mischen mit bekannten Mischaggregaten.
- 25 Erfindungsgemäß sind bereits Mischaggregate ausreichend, die nur geringe Scherenergien ausüben, wie zum Beispiel Freifall- oder Pflugscharmischer.

- 30 Die Feststoffmischungen können je nach Einsatzgebiet auf verschiedene Weise weiterverarbeitet werden, zum Beispiel Abfüllen in Kapseln, Dispergieren, Granulieren, Kompaktieren, Lösen, Mahlen, Mischen, Pelletieren, Sichten, Sieben, Tablettieren, Zerkleinern, usw..



Die mit oberflächen- und strukturmodifizierten pyrogen  
hergestellten Kieselsäuren und Metalloxide erfindungsgemäß  
hergestellten pulverförmigen Stoffe zeichnen sich durch  
eine hohe Fließfähigkeit beziehungsweise Fluidisierbarkeit  
aus.

Die Fließfähigkeit wird von zahlreichen Faktoren bestimmt:  
den Eigenschaften des Ausgangsmaterials (zum Beispiel  
dessen Korngröße, chemischen Zusammensetzung wie  
spezifischen Gewichtes), der Konzentration und  
Einarbeitungsmethode des Fließregulierungsmittels, der  
Luftfeuchtigkeit, der Lagerzeit.

Zur Bestimmung der Fließfähigkeit der pulverförmigen Stoffe  
können siliconisierte Glasauslaufgefäße mit unterschiedlich  
großen Auslaufdurchmessern verwendet werden.

Tabelle 9: Schema zur Bewertung der Fließfähigkeit mit  
Glasauslaufgefäßen.

Gefäß-Nr. Bewertungsziffer	Auslaufweite Ø mm	Beurteilung bei noch glattem Durchlauf des Pulvers
1	2,5	sehr gut
2	5	gut
3	8	im ganzen gut
4	12	eben ausreichend
5	18	mangelhaft
6		ungenügend (läuft nicht durch Nr. 5)

Die Höhe dieser Gefäße beträgt 90 mm, der Innendurchmesser  
42 mm. Die Bewertung erfolgt mit den Noten 1 = sehr gutes

Fließverhalten, d.h. das zu untersuchende Pulver fließt ohne zu stocken aus dem Glasauslaufgefäß Nr. 1 mit der kleinsten Auslauföffnung, bis zur Note 6 = ungenügendes Fließverhalten, d.h. das Pulver fließt auch durch das Glasauslaufgefäß Nr. 5 mit der größten Auslauföffnung nicht mehr aus. Die Tabelle 9 zeigt Auslaufwerte und Bewertungskriterien. Im allgemeinen wird so vorgegangen, daß man die Pulverprüfung zunächst mit Glasauslaufgefäß Nr. 5 beginnt und dann nacheinander die Auslaufgefäße mit den kleineren Öffnungen prüft. Angegeben wird das Glasauslaufgefäß, bei dem das Pulver gerade noch ohne zu stocken ausfließt.

Eine weitere Methode ist die Messung der Schüttkegelhöhe eines Pulvers. Über einem Metallvollzylinder mit einem Durchmesser von 50 mm und ca. 80 mm Höhe wird in einem Abstand von 30-100 mm ein Metallsieb befestigt. Der Abstand von Metallsieb und Metallzylinder richtet sich nach der Fließfähigkeit des zu messenden Pulvers und sollte etwas größer sein als die Schüttkegelhöhe des am schlechtesten rieselnden Pulvers der jeweils zu prüfenden Versuchsreihe. Auf das Sieb wird das Pulver geschüttet und mit Hilfe eines Kunststoffspachtels von Hand langsam durch das Sieb gedrückt. Das herabfallende Pulver baut auf dem Metallzylinder einen Schüttkegel auf. Man passiert so lange Pulver durch das Sieb, bis sich auf dem Zylinder ein geometrisch gleichmäßig geformter Kegel ausgebildet hat. Nun wird das Sieb entfernt und die Höhe des Schüttkegels gemessen. Aus der Höhe des Schüttkegels und dem Durchmesser des Metallzylinders kann der Böschungswinkel des geprüften Pulvers berechnet werden. Da der Durchmesser des Kegels konstant ist, kann man die Höhe des Schüttkegels auch als direktes Maß für die Rieselfähigkeit heranziehen. Nach bisherigen Erfahrungen sind Pulver mit Schüttkegelhöhen von 15 - 20 mm als sehr gut rieselfähig zu bezeichnen. Produkte mit Schüttkegel höhen von 50 - 70 mm haben ein schlechtes Rieselverhalten. Die in der folgenden Tabelle 10

aufgeführten Werte sind dann zweckmäßig, wenn eine Wertanalyse nach verschiedenen Kriterien bzw. Meßmethoden vorgenommen werden soll.

Tabelle 10

Schüttkegelhöhe mm	Beurteilung	
	Bezeichnung	Note
< 20	sehr gut	1
21 - 30	gut	2
31 - 40	im ganzen gut	3
41 - 50	eben ausreichend	4
51 - 60	mangelhaft	5
> 60	ungenügend	6

5

Die erfindungsgemäßen pulverförmige Stoffe können in zahlreichen Anwendungen und Branchen, wie zum Beispiel Kosmetik, Landwirtschaft, Lebensmittel, Nahrungsergänzungsmittel, Pharmazie, Tierernährung, usw eingesetzt werden.

10

Im folgenden sind pulverförmige Stoffe exemplarisch zusammengestellt, die erfindungsgemäß mit den oberflächen- und strukturmodifizierten Metalloid- beziehungsweise Metalloxiden als Fließregulierungsmittel ausgestattet werden können:

15

Abdeckpulver, Aminosulfonsäure, Anorganische Salze, Aspirin, Badesalze, Bauchemikalien, Bierhefepulver, Bleioxide, Blei- und Titandioxid, Carbowax 6000, Cattle

Dust, Cellulosepulver, Chillipulver, Cholinchloridpulver,  
Drageefertigungspulver, Düngemittel, Eipulver (vom Eigelb),  
Eipulver (Ganzei), Eisensulfat heptahydrat,  
Fettkonzentrate, Feuerlöschpulver, Filterstäube,  
5 Fischfutter, Futtermittel, Gewürzmischungen,  
Gießereihilfsmittel, Gips, Guar gum, Harnstoff (krist.),  
Harnstoff (prilliert), Haushaltsdünger,  
Hexamethylentetramin, HVP (hydrolized vegetable powders),  
Industriesalze, Instantgetränkpulver, Kaffeepulver,  
10 Kaffeeweißmacher, Kakaopulver, Kartoffelstärke, Käse  
(grated cheese), Käsepulver (Parmesan), Kleberpulver,  
Knoblauchpulver, Kochsalz, kosm. Hilfs- und Wirkstoffe,  
Kunststoffe, Magermilchpulver, Maisstärke, Malzpulver,  
Melasse, Melaminharzpulver, Methionin, Metallpulver, -  
15 späne, -granulate, Milchaustauscher, Milchpulver,  
Mineralstoffmischungen, Molkepulver, Monoammoniumphosphat,  
Natriumhydrogencarbonat, Natriumhydrogensulfat,  
Natriumperborat, Natriumpropionat, Papierblätter,  
Paprikapulver, Pestizide, Pflanzenschutzgranulate,  
20 Pflanzenschutzstäube, pharmazeutische Hilfs- und  
Wirkstoffe, Polyethylenpulver, Puderzucker, Pigmente,  
Pöckelsalz, Polymere, Proxiphyllin, Puder, Pulverkautschuk,  
Pulverlacke, PVC-Pulver, Reisstärke, Röstzucker,  
anorganische Salze allg., Scheuerpulver, Schwefel,  
25 Seifenpulver, Silberhalogenide, Sintermetallpulver,  
Speisesalz, Sprengstoffe, Spritzpulver (Pflanzenschutz),  
Früchtepulver, Spurenelementvormischungen, S-PVC-Pulver,  
Suppenpulver, Tomatenpulver, Toner, Toilettenreiniger,  
Trockenlöschpulver, Vitaminvormischungen, Waschmittel,  
30 Wasserfreie Zitronensäure, Wirbelsinterpulver, Zement,  
Zirkonoxid, Zitruspulver, Zwiebelpulver, Zucker.

Ein Beispiel für einen erfindungsgemäßen pulverförmigen  
Stoff sowie die erfindungsgemäße Anwendung der  
35 oberflächenmodifizierten und strukturmodifizierten pyrogen

- hergestellten Metalloid- und Metalloxide ist die Verbesserung der Fluidisierbarkeit von Feuerlöschpulver. Feuerlöschpulver sollen auch nach längerer Lagerdauer leicht fluidisierbar sein, und dürfen nicht verbacken um im Brandfalle ein einwandfreies Aussprühen aus dem Löscherbehälter zu gewährleisten. Dazu werden sie nach dem Stand der Technik mit geringen Mengen eines Fließhilfsmittels versetzt. Diese Fließhilfsmittel können zum Beispiel herkömmliche pyrogene oder gefällte, hydrophobe oder hydrophile Kieselsäuren, Silikate oder Spezialoxide sein. Die nach dem Stand der Technik besten Ergebnisse werden mit hydrophoben pyrogenen Kieselsäuren, wie zum Beispiel AEROSIL® R972 erzielt. Dennoch ist die hier erzielte Fluidisierbarkeit nicht immer ausreichend.
- Überraschenderweise führte der Einsatz der erfindungsgemäßen oberflächen - und strukturmodifizierten Aerosile zu einer deutlichen Verbesserung der Fluidisierbarkeit und einer deutlichen Reduzierung der Verbackungsneigung gegenüber dem Stand der Technik.

20 Tabelle 11:

Übersicht über die Herstellung der Vergleichskieselsäuren und der erfindungsgemäß verwendbaren Kieselsäuren

Bezeichnung	Oberflächlich fixierte Gruppe	Strukturmodifizierung	Nachvermahlung nach Strukturmodifizierung	Temperung nach Nachvermahlung
Beispiel 1	Dimethylsilyl	Ja	Nein	Nein
Beispiel 2	Dimethylsilyl	Ja	Ja	Nein
Beispiel 3	Dimethylsilyl	Ja	Ja	Ja
Beispiel 4	Dimethylsilyl	Ja	Nein	Nein
Beispiel 5	Dimethylsilyl	Ja	Ja	Nein

- Die physikalisch-chemischen Kenndaten der Kieselsäuren sind in der Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12

Bezeichnung	Stamfdichte [g/l]	Trocknungsverlust [%]	Glühverlust [%]	pH-Wert	C-Gehalt [%]	DBP-Adsorption [%]	Spezifische Oberfläche nach BET [m <sup>2</sup> /g]
AEROSIL® R 972 (Vergleichskieselsäure)	64	0,1	0,5	4,0	0,8	243	113
AEROSIL® R 974 (Vergleichskieselsäure)	67	0,5	0,6	4,8	1,0	256	165
AEROSIL® 200 (Vergleichskieselsäure)	56	1,1	0,4	4,0	0	nb	206
AEROSIL® R 972 W (erfindungsgemäß)	160	0,3	0,8	4,38	0,78	nb	108
Beispiel 1 (erfindungsgemäß)	186	0,3	0,7	4,2	1,1	152	171
Beispiel 2 (erfindungsgemäß)	109	0,2	0,7	4,4	1,1	159	167
Beispiel 3 (erfindungsgemäß)	123	0,3	0,5	4,3	1,1	157	165
Beispiel 4 (erfindungsgemäß)	204	0,1	0,6	3,9	0,8	137	116
Beispiel 5 (erfindungsgemäß)	125	0,2	0,7	4,1	0,8	130	110
AEROSIL® R 7200 (erfindungsgemäß)	258	0,8	8,1	4,4	5,0	nb	155
AEROSIL® R 8200 (erfindungsgemäß)	175	0,3	3,2	5,7	3,1	nb	161

### Feuerlöschpulver (Herstellung der Proben)

495 g des jeweiligen Feuerlöschpulvers und 5 g der jeweiligen Kieselsäure werden in ein 1000 ml Schraubglas eingewogen und der Deckel verschlossen. Die Substanzen werden mit dem Turbula-Mischer 30 min bei mittlerer Geschwindigkeit gemischt.

Die Fluidisierbarkeit eines Feuerlöschpulvers wird mittels einer Fluidisierungsapparatur, bestehend aus zwei miteinander verbundenen 750 ml Erlenmeyerkolben gemessen. Hierzu werden 500 g Löschpulvermischung (Feuerlöschmittel auf Basis von Ammoniumsalzen und mineralischen Zusätzen) in einen der Erlenmeyerkolben eingewogen und der zweite Erlenmeyerkolben mittels eines Dichtringes und einer Verbindungsmuffe auf dem ersten befestigt. Man spannt diese sanduhrähnliche Apparatur in einem drehbaren Halter am Stativ ein und lässt das Pulver 30 Minuten ruhen. Dann dreht man die Apparatur um  $180^\circ$ , so dass das Löschpulver von dem einen Kolben in den anderen fließt. Sobald das Löschpulver aus dem einen Kolben ausgeflossen ist, wird es erneut um  $180^\circ$  gedreht. Es werden unmittelbar hintereinander 30 Durchläufe vorgenommen, und die Zeit bei 10, 20 und 30 Durchläufen ermittelt.

Man protokolliert die Zeit für 10, 20 und 30 Durchläufe und ermittelt gemäß untenstehender Berechnung die Differenzen der Zeiten. Damit ergeben sich die Zeiten für die ersten 10 die zweiten 10 und die dritten 10 Durchläufe. Kürzere Zeiten bedeuten eine verbesserte Fluidisierbarkeit.

$t_1$  = Zeit für 10 Durchläufe

$t_2$  = Zeit für 20 Durchläufe

$t_3$  = Zeit für 30 Durchläufe

$\Delta t_1 = t_1$  = Zeit für die ersten 10 Durchläufe

$\Delta t_2 = t_2 - t_1$  = Zeit für die zweiten 10 Durchläufe

$\Delta t_3 = t_3 - t_2$  = Zeit für die dritten 10 Durchläufe

Tabelle 13

Beispiel	Art der Modifikation	t <sub>1</sub> [s]	t <sub>2</sub> [s]	t <sub>3</sub> [s]	Δt <sub>1</sub> [s]	Δt <sub>2</sub> [s]	Δt <sub>3</sub> [s]
AEROSIL® R974	keine	350	703	1040	350	353	337
1	Strukturmodifikation	343	407	476	343	64	69
2	Strukturmodifikation und Nachvermahlung	319	405	480	319	86	75
3	Strukturmodifikation, Nachvermahlung u. Temperung	197	265	333	197	68	68

Tabelle 13 zeigt die Fluidisierbarkeit von Feuerlöschpulver. Es bedeuten kürzere Zeiten eine  
 5 Verbesserung der Fluidisierbarkeit.

Es zeigt sich mit strukturmodifizierten Aerosilen insbesondere nach mehr als 10 Durchläufen eine deutlich verbesserte Fluidisierbarkeit des Feuerlöschpulvers gegenüber dem Stand der Technik

10

### Bestimmung der Verbackungsneigung

#### Testmethode 1

Die Verbackungsneigung wird getestet indem man jeweils 50,0 g Feuerlöschpulver Probenmaterial in ein 100 ml Becherglas  
 15 gibt, dieses in ein 600 ml Becherglas einstellt, in dem sich eine Wasserschicht von ca. 2 cm befindet. Das Becherglas wird mit Aluminiumfolie gut verschlossen und 15 h bei 80 °C im Trockenschrank gelagert. Anschließend wird das 100 ml Becherglas aus dem 600 ml Becherglas entnommen  
 20 und das Probenmaterial 15 h bei 80 °C getrocknet. Danach siebt man die Probe von Hand über ein 0,5 mm Sieb und bestimmt den Rückstand, je kleiner der Rückstand, desto



besser ist die Vermeidung von Verbackungen. Zusätzlich wird das Aussehen der Probe beurteilt.

5 Tabelle 14: Bestimmung der Verbackungsneigung von  
Feuerlöschpulver (Testmethode 1)

Beispiel	Art der Modifikation	Sieb- rückstand [g]	Optische Beurteilung
AEROSIL® R974	keine	51,0	Etwas feucht, sehr stark verbacken, viele Agglomerate, es tritt Phosphatschmelze auf
2	Strukturmodifikation und Nachvermahlung	6,8	Unverändert trocken, bei Rollen und Schütteln in die ursprüngliche Dispersität zerfallend, viele Agglomerate, es tritt keine Phosphatschmelze auf
3	Strukturmodifikation, Nachvermahlung und Temperung	9,2	Unverändert trocken, bei Rollen und Schütteln in die ursprüngliche Dispersität zerfallend, viele Agglomerate, es tritt keine Phosphatschmelze auf

#### Testmethode 2

10 Man gibt jeweils 20.0 g Feuerlöschpulver-Probenmaterial in eine Petrischale mit 5 cm Durchmesser und lagert diese 24 h lang bei Raumtemperatur und 80% Luftfeuchte in einem Exsikkator über gesättigter Ammoniumsulfatlösung. Anschließend wird das Aussehen des Pulvers beurteilt.

Tabelle 15: Verpackungsneigung von Feuerlöschpulvern,  
(Testmethode 2)

Beispiel	Art der Modifikation	Optische Beurteilung
AEROSIL® R 974	keine	Feucht, wenige Agglomerate, beim Schütteln wird die ursprüngliche Dispersität nicht mehr erreicht, es tritt keine Phosphatschmelze auf
2	Strukturmodifikation und Nachvermahlung	Etwas feucht, keine Agglomerate, bei Rollen und Schütteln in die ursprüngliche Dispersität zerfallend, es tritt keine Phosphatschmelze auf
3	Strukturmodifikation, Nachvermahlung und Temperung	Etwas feucht, keine Agglomerate, bei Rollen und Schütteln in die ursprüngliche Dispersität zerfallend, es tritt keine Phosphatschmelze auf

- 5 Nach beiden Testmethoden ergibt sich bei der Ausrüstung von Feuerlöschpulvern mit den erfindungsgemäß verwendeten strukturmodifizierten Aerosilen eine deutlich verringerte Verpackungsneigung gegenüber dem Stand der Technik.

Beispiel 2 (Pharmazeutische Hilfsstoffmischungen)

- 10 Bestimmung des Agglomeratanteils und der Fließfähigkeit von Mischungen mit mikrokristalliner Cellulose für pharmazeutische Anwendungen

- 15 198,0 g Avicel PH101 und je 2,0 g Kieselsäure (vgl. Tabelle 16) sowie die Produkte aus den Beispielen wurden in einer 1-l-Weithalsflasche von Hand vorgemischt. Die Pulvermischungen wurden dann auf einen Siebsatz (Edelstahl), der aus zwei Sieben mit Maschenweiten von 0,71 mm (oben) bzw. 0,315 mm (unten) und einem geschlossenen Siebboden bestand, gegeben. Durch Rütteln per Hand wurden  
20 die Mischungen solange gesiebt, bis die Menge des Feststoffes auf den beiden Sieben nicht weiter abnahm. Die beiden Siebe sowie der Siebboden, deren Leergewichte

zunächst bestimmt worden waren, wurde dann ausgewogen, um den Anteil der Kieselsäure-Agglomerate, die zu grob waren, um das 0,71 bzw. 0,315-mm-Sieb zu passieren, zu bestimmen. Die drei Siebfraktionen einer Mischung wurden dann wieder

5 in der 1-l-Dreihalsflasche vereinigt und in einem Freifallmischer (Turbula) 5 min mit 42 Umdrehungen pro Minute gemischt. Anschließend wurden die Fließnote und Schüttkegelhöhe der Mischung bestimmt, bevor erneut der Anteil der Siebfraktionen ermittelt wurde, wie oben

10 beschrieben. Die Fraktion wurden erneut vereinigt und für weitere 55 Minuten gemischt. Fließnote, Schüttkegelhöhe und Anteil der Siebfraktionen wurden erneut bestimmt.

Die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16:

Vergleichsbeispiele				Beispiele		
Mischzeit		AEROSIL® 200	AEROSIL® R972	AEROSIL® R 972W (NAC)	Beispiel 1	Beispiel 2
0 min	Siebrückstand 0,71 mm	64,0 %	46,0 %	0	0	5,5 %
	Siebrückstand 0,315 mm	32,5 %	20,5 %	1,0 %	8,0 %	9,5 %
	Siebrückstand 0 min Summe	96,5 %	66,5 %	1,0 %	8,0 %	15,0 %
5 min	Siebrückstand 0,71 mm	58,5 %	39,5 %	0	4,5 %	10,0 %
	Siebrückstand 0,315 mm	28,0 %	18,0 %	1,5 %	10,5	16,5 %
	Siebrückstand Summe	86,5	57,5 %	1,5 %	15,0 %	26,5 %
	Fließnote	6	4	3	2	3
	Schüttkegelhö- he (cm)	2,5	2,0	1,75	1,9	1,9
60 min	Siebrückstand 0,71 mm	33,5 %	32,0 %	0	4,5 %	2,5 %
	Siebrückstand 0,315 mm	15,0 %	18,0 %	1,5 %	12,0 %	8,5 %
	Siebrückstand Summe	48,5 %	50,0 %	1,5 %	15,5 %	11,0 %
	Fließnote	4.5	3.5	2	2	2.5
	Schüttkegel- höhe	2.3	1.9	1.95	1.9	1.9

		Beispiele				
Mischzeit		Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	AEROSIL® R7200	AEROSIL® R8200
0 min	Siebrückstand 0,71 mm	10,5 %	1,0 %	4,5 %	0,05 %	14,0 %
	Siebrückstand 0,315 mm	12,5 %	7,0 %	4,5 %	3,0 %	15,0 %
	Siebrückstand Summe	23,0 %	8,0 %	9,0 %	3,5 %	29,0 %
5 min	Siebrückstand 0,71 mm	10,5 %	6,0 %	5,5 %	2,0 %	12,5 %
	Siebrückstand 0,315 mm	15,0 %	5,0 %	5,5 %	2,0 %	16,5 %
	Siebrückstand Summe	25,5 %	11,0 %	11,0 %	4,0 %	29,0 %
	Fließnote	3	3	3	4	2
	Schüttkegel- höhe (cm)	1,95	1,85	1,9	1,9	1,8
60 min	Siebrückstand 0,71 mm	5,0 %	1,0 %	0,0 %	1,0 %	1,0 %
	Siebrückstand 0,315 mm	8,0 %	2,0 %	5,0 %	1,5 %	1,5 %
	Siebrückstand Summe	13,0 %	3,0 %	5,0 %	2,5 %	2,5 %
	Fließnote	3	3	4	3	1
	Schüttkegel- höhe	1.85	2	1.9	1.9	1.8

Die Versuche zeigen deutlich, daß die erfindungsgemäßen Pulvermischungen mit den oberflächen- und strukturmodifizierten pyrogenen Kieselsäuren AEROSIL® R 972 W, die Produkte aus den Beispielen sowie AEROSIL® 200 und AEROSIL® R 972 einen deutlich geringeren Siebrückstand und damit Agglomeratanteil als die Vergleichsprodukte AEROSIL® 200 und AEROSIL® R 972 aufweisen. Außerdem wird bereits nach einer Mischzeit von 5 Minuten die maximale Fließfähigkeit erreicht, während bei Verwendung von AEROSIL® 200 und AEROSIL® R 972 erst nach 60 Minuten die mit diesen Stoffen erreichbare maximale Fließfähigkeit erreicht wird.

## Patentansprüche:

1. Pulverförmige Stoffe sowie deren Mischungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere oberflächenmodifizierte und strukturmodifizierte pyrogen hergestellte Metalloid- beziehungsweise Metalloxide enthalten.  
5
2. Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von pulverförmigen Stoffen sowie deren Mischungen, dadurch gekennzeichnet, daß man den pulverförmigen Stoffen sowie deren Mischungen ein oder mehrere oberflächenmodifizierte und strukturmodifizierte pyrogen hergestellte Metalloid- beziehungsweise Metalloxide zusetzt.  
10
3. Verwendung von oberflächenmodifizierten und strukturmodifizierten pyrogen hergestellten Metalloid- beziehungsweise Metalloxiden zur Verbesserung der Fließfähigkeit von pulverförmigen Stoffen sowie deren Mischungen.  
15

### **Zusammenfassung**

#### **Pulverförmige Stoffe**

- 5    Pulverförmige Stoffe, welche oberflächenmodifiziertes und  
strukturmodifiziertes pyrogen hergestelltes Metalloid-  
beziehungsweise Metalloxid zur Verbesserung der  
Fließfähigkeit enthalten.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**